

明 細 書

排ガス処理装置の性能回復方法

5 技術分野

本発明は、自動車の排ガス処理やその他のガス浄化あるいは合成などの反応に用いられるハニカム触媒を、特に、火力発電所などの排煙脱硝に用いた排ガス処理装置の性能回復方法に関する。

10 背景技術

従来、石油、石炭、ガスなどを燃料とした火力発電所のボイラ及び各種大型ボイラ、その他の廃棄物焼却装置などには排ガスを処理する排煙脱硝装置が設けられており、排煙脱硝装置には、複数層の脱硝触媒が内蔵されている。

脱硝触媒としては、一般的には、担体として TiO_2 等、活性成分として V_2O_5 等を用い、助触媒成分としてタングステンやモリブデンの酸化物が添加されたものであり、 $VO_x-WO_y-TiO_2$ や $VO_x-MoO_y-TiO_2$ のような複合酸化物の形態のものが使用されている。

また、触媒形状としては、一般的には、ハニカムタイプや板状タイプが使用されている。ハニカムタイプには、基材でハニカム形状を製造した後、触媒成分をコーティングしたコート形、基材に触媒成分を混練して成形した混練形、ハニカム形状の基材に触媒成分を含浸させた含浸形などがある。板状のものとは、芯金又はセラミックスに触媒成分をコーティングしたものである。

何れにしても、このような脱硝触媒の使用を続けていくと、触媒表面及び内部に触媒性能を劣化させる物質（以下、劣化物質という）が付着又は溶解することにより、触媒性能が低下していくという問題がある。

そこで、従来においては、脱硝触媒の再生方法が種々検討されている。

例えば、摩耗剤により排ガス通路内面を研磨する方法（特許文献1等参照）、劣化した脱硝触媒の表面部分を削り落とし新たな触媒活性面を出現させる方法（特許文献2等参照）、微粒体を同伴した気体を貫通孔に通過させて異物を除去す

る方法（特許文献 3 等参照）など、物理的に劣化部位や異物を除去して活性面を出現させる方法が検討されている。

また、pH 5 以下の酸、または pH 8 以上のアルカリにより洗浄する方法（特許文献 4 等参照）、水又は希無機酸水溶液で洗浄した後、0.1～5 重量%のしゅう酸水溶液で洗浄し、さらに水洗により触媒に残留するしゅう酸を除去する方法（特許文献 5 等参照）、50℃以上 80℃以下の水で洗浄した後に乾燥する方法（特許文献 6 等参照）など洗浄により触媒性能を復元する方法が検討されている。

しかしながら、物理的に研磨等する方法は、作業が煩雑であったり、再生作業により脱硝触媒自体が割れたり破壊されたりするという問題がある。

また、脱硝触媒を洗浄する場合には、一般的には、アルカリ成分はアルカリ水溶液や熱水等による洗浄により除去され、また、バナジウムを主体とする重金属成分の除去にはしゅう酸水溶液による洗浄が効果的であるとされているが、十分ではないためか、さらに、種々の洗浄成分を使用した洗浄方法が依然として検討されている。

その他に、触媒を設置したままで劣化した触媒機能を再生することができる装置が提案されているが（特許文献 7 参照）、新たに装置を設けて施工をすることになるため高コストになってしまうという問題がある。

このように従来から、種々の再生方法について検討がなされてはいるが、いずれも何らかの欠点を有しており、未だ満足できるものは開発されていないといった現状である。

〔特許文献 1〕 特開平 1－119343 号公報（特許請求の範囲等）

〔特許文献 2〕 特開平 4－197451 号公報

〔特許文献 3〕 特開平 7－116523 号公報

25 〔特許文献 4〕 特開昭 64－80444 号公報

〔特許文献 5〕 特開平 7－222924 号公報

〔特許文献 6〕 特開平 8－196920 号公報

〔特許文献 7〕 特開 2000－325801 号公報

発明の開示

本発明では上述のような事情に鑑み、劣化した脱硝触媒の取り替えおよび追加を行うことなく、劣化した脱硝触媒の脱硝性能を低コストで回復することができる排ガス処理装置の性能回復方法を提供することを課題とする。

- 5 上記課題を解決する本発明の第1の態様は、被処理ガスを送通するガス流路を有すると共に当該ガス流路の側壁で処理を行うハニカム触媒を排ガス流路に設置した排ガス処理装置の性能回復方法であって、前記ハニカム触媒の被処理ガスの流れ方向の上流側から所定範囲を劣化部位とし、当該劣化部位を前記排ガス流路の入口側から移動するよう、当該ハニカム触媒を再配置することを特徴とする排
10 ガス処理装置の性能回復方法にある。

かかる第1の態様では、ハニカム触媒の劣化部位を排ガス流路の入口側から移動するようにハニカム触媒を再配置している。これにより、実質的に脱硝に関与する部位を前回の使用状態と変更することができ、脱硝性能を回復することができる。

- 15 本発明の第2の態様は、第1の態様において、前記ハニカム触媒は、前記劣化部位が下流側に位置するように送通方向を逆にして再配置されることを特徴とする排ガス処理装置の性能回復方法にある。

- かかる第2の態様では、劣化部位が下流側になるようにハニカム触媒を排ガス処理装置に再配置している。このようにハニカム触媒の配置方向を逆転させること
20 によって、容易に脱硝性能を回復することができる。

本発明の第3の態様は、第1又は2の態様において、前記ハニカム触媒を流れ方向に亘って複数個に切断し、前記劣化部位が少なくとも最上流側に位置しないように当該ハニカム触媒を再配置することを特徴とする排ガス処理装置の性能回復方法にある。

- 25 かかる第3の態様では、ハニカム触媒を排ガス処理装置に再配置するに際し、ハニカム触媒を流れ方向に亘って複数個に切断したもののうち、劣化部位を含むハニカム触媒が最上流側に配置されないようにしている。このように切断したハニカム触媒の組み合わせ態様によっても、確実に脱硝性能を回復することができる。

本発明の第4の態様は、第1～3の何れかの態様において、前記ハニカム触媒を、前記劣化部位を除去した状態で再配置することを特徴とする排ガス処理装置の性能回復方法にある。

5 かかる第4の態様では、ハニカム触媒を排ガス処理装置に再配置するに際し、ハニカム触媒の劣化部位を除去している。これにより、比較的容易で且つ確実に劣化した脱硝触媒の性能を回復させることができる。

本発明の第5の態様は、第1～3の何れかの態様において、前記ハニカム触媒の前記ガス流路の側壁の前記劣化部位の範囲を研磨し、当該ハニカム触媒を再配置することを特徴とする排ガス処理装置の性能回復方法にある。

10 かかる第5の態様では、ハニカム触媒を排ガス処理装置に再配置するに際し、そのガス流路の側壁に生じた劣化部位の範囲を研磨している。これにより、所定の範囲のみを研磨すればよく、研磨速度も全体を研磨する場合に比べて弱くすることができるため、脱硝触媒が破損されることを低減することができる。

本発明の第6の態様は、請求項1～5の何れかの態様において、前記所定範囲
15 が、前記ガス流路内に送通される排ガスの流れが整流されるまでの範囲であることを特徴とする排ガス処理装置の性能回復方法にある。

かかる第6の態様では、ハニカム触媒のガス流路の入口側から入った排ガスが整流されるまでの範囲を性能回復処理の対象としており、これにより、ガス流路の側壁と有効に接触しない部位の脱硝性能を確実に回復することができる。

20 本発明の第7の態様は、第1～6の何れかの態様において、前記所定範囲 L_b (mm) が、流入速度を U_{in} (m/s) とし、任意のハニカム径を L_y (mm) とし、ハニカム径の定数 L_{ys} を 6 mm とした場合に下記式 (A) で特定される範囲であることを特徴とする排ガス処理装置の性能回復方法にある。

25
$$L_b = a (L_y / L_{ys} \cdot 22 e^{0.035 (L_y \cdot U_{in})}) \quad (A)$$

(a は、ハニカム径が 6 mm のハニカム触媒で流入速度が 6 m/s の場合には、3～5 の範囲から選択される定数である。)

かかる第7の態様では、ハニカム触媒の劣化部位を安定して且つ確実に特定す

ることができ、その結果に基づいて統一的に性能回復処理を行うことができる。

本発明の第8の態様は、第1～7の何れかの態様において、前記ハニカム触媒が、排煙脱硝用の触媒であることを特徴とする排ガス処理装置の性能回復方法にある。

5 かかる第8の態様では、ハニカム触媒を、排煙脱硝用の触媒として採用することができる。

10 本発明の第9の態様は、第8の態様において、前記ハニカム触媒を、実質的に塩素及び洗浄成分を含有しないで常温の再生水の中に浸漬した後、取り出して水を切る再生方法を併用することを特徴とする排ガス処理装置の性能回復方法にある。

 かかる第9の態様では、実質的に常温の純水中に脱硝触媒を浸漬するだけで、脱硝性能を低下させている阻害物質を容易に溶出除去することができ、脱硝性能を回復することができる。

15 本発明は、従来から使用されている各種ハニカム触媒に適用可能である。ここで、ハニカム触媒とは、四角形や六角形あるいは三角形などの断面多角形状のガス流路を有し、ガス流路壁面で触媒反応を生じさせるものであり、代表的には断面六角形で全体は円筒形状のもの、あるいは断面四角形の格子状に画成されたガス流路を有する全体が四角柱状のものであるが、これらに限定されるものではない。

20 このようなハニカム触媒は、ハニカム格子内部にガスが進入すると、入口側ではガスの乱れが起こり、ガス流路の壁面（触媒壁）と反応物質が衝突する確率が上昇する。一方で、格子内部を通過していく段階でガスの乱れは収束しつつ、層流に遷移すると共に、ガス流路の壁面と反応物質の衝突する確率は減少し、通常の拡散範囲に落ち着くものと予想される。

25 さらに詳言すると、ハニカム型の脱硝触媒は、その使用を続けていくと、石炭灰などによって触媒表面が被覆されてしまい、反応物質である NH_3 （アンモニア）あるいは NO_x が触媒へ接近することができず、触媒上でのアンモニアの吸着（反応律速）が阻害されることから、その性能が低下すると推測される。このような推測に基づいて、使用後の長手方向に亘った各部位の触媒表面を調べた結

果、入口側が激しく被覆されていると共に性能についてもその部分が著しく低下しており、出口側に行くほど被覆は見られず出口側ほど脱硝反応にほとんど寄与していないということを知見し、本発明を完成させた。すなわち、触媒の劣化がガスの入口側に局在化して発生すること、及び触媒性能がガスの入口側に支配されていることを知見し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明は、ハニカム触媒の劣化は、入口側からガス流路内に送通される排ガスの流れが整流されるまでの範囲である所定範囲で生じ、その範囲の下流側は反応にほとんど寄与しないという知見に基づくものである。また、この所定範囲 L_b (mm) は、詳細は後述するが、流入速度を U_{in} (m/s) とし、任意のハニカム径を L_y (mm)、ハニカム径の定数 L_{ys} を 6 mm とした場合に下記式 (A) で特定される範囲であることも知見した。

$$L_b = a (L_y / L_{ys} \cdot 22 e^{0.035 (L_y \cdot U_{in})}) \quad (A)$$

(a は、ハニカム径が 6 mm のハニカム触媒で流入速度が 6 m/s の場合には、3 ~ 5 の範囲から選択される定数である。)

したがって、本発明を適用できるハニカム触媒は、上述した所定範囲の長さ以上の長さ、好ましくは、最低でも上述した式で試算できる所定範囲の 2 倍程度の長さを有するものに適用でき、このようなハニカム触媒では、劣化した脱硝触媒の取り替えおよび追加を行わずに、使用済みの劣化した脱硝触媒に対して性能回復処理を施し、排ガス処理装置の性能を回復させることができる。

なお、本発明方法により性能回復処理を行うかどうかの見極めは、脱硝触媒の使用期間に応じて定期的に行ってもよいが、使用条件に応じて劣化する期間などが異なることが想定されるため、脱硝触媒の劣化状態を精度よく把握した上で、所定の程度以上劣化した場合に性能回復処理を施すのが好ましい。

例えば、脱硝触媒の入口側及び出口側の NO_x 濃度及び NH_3 濃度を測定すると共に、入口モル比 = 入口 NH_3 / 入口 NO_x を考慮して脱硝率 η を測定し、該脱硝率 η に基づいて脱硝触媒の性能評価を行うようにするのが好ましい。かかる方法では、脱硝触媒の出入口での NO_x 濃度及び NH_3 濃度を測定して入口モル

比を考慮して脱硝率 η を測定するので、モル比が上がるほど向上する脱硝率を絶対的で且つ確実に評価することができる。

この場合、脱硝率 η を、 NO_x 濃度に基づいて測定してもよいが、 NH_3 濃度に基づいて測定するのが好ましい。脱硝率 η を NO_x 濃度に基づいてではなくN
5 H_3 濃度に基づいて測定した方が、さらに安定して触媒性能を把握することができるからである。

さらに、触媒の劣化状態をより正確に把握するためには、実際に脱硝触媒の一部から触媒をサンプリングし、サンプリング触媒について性能評価を行ってもよい。

10 また、本発明のハニカム触媒は、上述のように触媒反応がその形状に起因するため、排ガス処理装置などの脱硝触媒に限らず、反応する流体がハニカム内部を通過し反応する形状を有する全ての触媒、さらにはその反応流体中に触媒反応を劣化させる要因となる物質が混入する形状を有する全ての触媒に適用することができる。

15 以上説明したように、本発明によれば、使用済みの脱硝触媒のガス入口側から特定の範囲を含む部位を排ガス処理装置の排ガス流路の入口側から移動させることにより、劣化した脱硝触媒の脱硝性能を回復させることができる排ガス処理装置の性能回復方法を提供することができる。これにより、劣化した脱硝触媒の取り替えおよび追加を行うことなく、排ガス処理装置の性能を低コストで維持させる
20 ことが可能となる。

図面の簡単な説明

第1図は、ハニカム触媒の内部流れの様子を示す図である。

第2図は、シミュレーション結果による乱流持続距離と $U_{in} \cdot L_y$ の関係を
25 示す図である。

第3図は、実際の装置における乱流持続距離と触媒の汚れ距離の関係を示す図である。

第4図は、本発明の一実施形態にかかる触媒の性能回復処理の一例を示す図である。

第5図は、本発明の一実施形態にかかる切断した触媒の組み合わせ態様を示す図である。

第6図は、本発明の一実施形態にかかる触媒の切除状態を示す図である。

第7図は、本発明の一実施形態にかかる研磨処理による性能回復処理を示す図である。

第8図は、本発明方法を適用する脱硝触媒を使用した排ガス処理装置の概略構成を示す図である。

第9図は、本発明の試験例4の結果を示す図である。

第10図は、本発明の試験例5の結果を示す図である。

本発明を実施するための最良の形態

以下、図面を用いて本発明を実施するための最良の形態について説明する。なお、本実施形態の説明は例示であり、本発明の構成は以下の説明に限定されない。また、本実施形態では、ハニカム触媒を排ガス処理装置の脱硝触媒に適用した場合を例示して説明するが、このような使用に限定されないことは言うまでもない。

本発明の排ガス処理装置の性能回復方法では、ハニカム触媒に劣化が認められた場合には、上述したように、主として入口側の所定範囲のみが劣化し、その他の範囲はほとんど劣化していないという知見に基づき、当該劣化部位を入口側から移動するよう再配置する。

ここで、ハニカム触媒のガス流路を通過する排ガスの流れについて図面を用いて説明する。第1図は、シミュレーション結果に基づくハニカム触媒の内部を流れる排ガスの様子を示す図である。なお、第1図に示すハニカム触媒1は、略四角柱形状の構造体に長さ方向に亘って貫通した複数のガス流路1Aを有し、全体の大きさが600mm×6mm×6mm、ガス流路1aが7mmピッチ、ハニカム径が6mmで形成されたものを想定している。

まず、排ガスがハニカム触媒1外部の広い空間からガス流路1Aの内部に進入すると、空間率は、例えば、1から0.64へと減少し、その排ガスはかなりの乱れをもってガス流路1Aの壁面（触媒壁）と接触して通過していく。すなわち

、ガス流路1 Aに進入した排ガスは、触媒壁との摩擦で乱れ（図中（A））、その排ガスに含まれる石炭灰、及び反応物質である NH_3 あるいは NO_x が壁面に衝突しながら通過する（図中（B））。

そして、排ガスはガス流路1 Aを通過していくうちに徐々に整流化され、壁面
5 に衝突する NH_3 あるいは NO_x が極端に減少していくと共に（図中（C））、
ガス流路1 Aの壁面との境界部分では、ほとんど NH_3 あるいは NO_x が壁面と
接触することなく通過していく（図中（D））。すなわち、排ガスが整流化され
た後は、ほとんど脱硝反応が行われない状態となっている。

一般的なハニカム触媒におけるガスの乱れは、流入速度（図中（V））とハニ
10 カム触媒のガス流路の口径によっても異なるが、第1図に示すような、7 mm程
度のピッチ（ハニカム径は6 mm）でガス流路1 Aが形成されたハニカム触媒1
では、ガス入口側から約300 mm付近までが乱流領域（図中（X））となり、
その範囲の壁面が脱硝反応に大きく寄与する部分となっている。

ここで、シミュレーション結果から上述の乱流領域について、以下のような関
15 係を推測することができた。シミュレーションでは、略四角柱形状の構造体に長
さ方向に亘って貫通した複数のガス流路1 Aを有し、全体の大きさが600 mm
×6 mm×6 mm、ガス流路1 aが7 mmピッチ、ハニカム径が6 mmで形成さ
れたハニカム触媒を用い、ガス温度を350℃とした。なお、以降の説明におい
て、乱流持続距離とは、乱流から層流へ遷移するに際して、乱流エネルギーがな
20 くなるところをいう。

このシミュレーションにおいて、流体の流入速度 U_{in} を4、6、及び10 m/sとした場合の乱流持続距離 L_{ts} は、それぞれ50、80、180 mmと求められた。

また、通常、計算上における流体の状態は、流入速度 U_{in} とハニカム径 L_y
25 を用いたパラメータであるレイノルズ数 Re （ $Re = U_{in} \cdot L_y / \nu$ $\nu = 5.67 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{S}$ ；定数）によって決定される。

したがって、ハニカム径6 mmのハニカム触媒では、流入速度 U_{ins} （m/s）とハニカム径 L_{ys} （mm）の積によって、乱流持続領域 L_{ts} （mm）が決定することから、第2図に示すような流入速度 U_{ins} 及びハニカム径 L_{ys}

の積と乱流持続距離 L_{ts} との関係が求められる。この結果、最小自乗法から求めた概略式から、ハニカム径 L_{ys} が 6 mm の場合の乱流持続距離 L_{ts} が下記式 (1) で特定されると推測できる。

$$L_{ts} = 22 e^{0.035 (L_{ys} \cdot U_{in})} \quad (1)$$

ここで、ハニカム径 $L_{ys} = 6$ mm を定数とし、ハニカム径 L_y (mm) を任意とした場合、流入速度を U_{in} としたときの乱流持続距離 L_t は下記式 (2) で特定することができ、これが一般式となる。

$$L_t = L_y / L_{ys} \cdot 22 e^{0.035 (L_y \cdot U_{in})} \quad (2)$$

ここで、このシミュレーション結果と実際の装置での劣化部位とを対比するために、乱流持続領域 L_t と実際の装置の劣化部位、すなわち、触媒の劣化の要因である汚れ範囲の寸法 (汚れ距離) との間の関係を求めたところ、第 3 図に示すような結果が得られた。すなわち、実際の装置では、流入速度の不均一や流体乱れの発達などの要因から、上述のシミュレーションから求められる乱流持続距離 L_t に対して乱流が長く持続していると推測される。

実際の装置で整流化されるまでの所定の範囲、すなわち、劣化部位を特定する場合には、式 (2) に定数 a を乗算することが必要となり、劣化部位の範囲 L_b は下記式 (3) で特定されると推定される。なお、定数 a は、ハニカム径が 6 mm (7 mm ピッチ) のハニカム触媒で流入速度が 6 m/s の場合には、3 ~ 5 の範囲から選択される定数である。

$$L_b = a \cdot L_t \quad (3)$$

ここで、上述した実施形態では、ハニカム径 6 mm (7 mm ピッチ) のハニカム触媒を 6 m/s で使用しているので、 $L_t = 80$ mm となり、 $a \approx 3.8$ とすると、実際の劣化部位である約 300 mm に一致する。

以上説明したように、本実施形態では、排ガスがハニカム触媒 1 内で整流化されるまでの所定範囲、すなわち、ガス流路 1 A の入口側から約 300 mm までの範囲が脱硝反応に大きく関与していることに着目し、この入口側 300 mm の部位（以下、劣化部位という）を排ガス処理装置の排ガス流路の入口側から移動するように使用済みのハニカム触媒を再配置することで排ガス処理装置の性能回復処理を実施する。ここで、劣化部位を排ガス流路の入口側から移動するように再配置するとは、劣化部位を入口側から取り除いてほとんど劣化していない部位を入口側に配置する意味であり、具体的には以下のような態様が考えられる。

まず、第一には、ハニカム触媒が、上記劣化部位が下流側に位置するように送
10 通方向を逆にして再配置されるようにする方法である。このような方法を第4図
を用いて具体的に説明する。

第4図に示すように、排ガス処理装置10は、装置本体11内にハニカム触媒1を具備し、装置本体11の一方に被処理ガス導入パイプ12、他方に排ガスパイプ13を接続したものである。ここで、ハニカム触媒1は、部位Aを入口側、部位Bを出口側として使用しており、部位A側の所定範囲が劣化部位Xであるとする。そして、かかるハニカム触媒1を送通方向が逆転するように再配置する（以下、逆転配置ともいう）。この逆転配置とは、部位Bが入口側、部位Aが出口側になるようにすることである。これにより、排ガス処理は、ほとんど劣化が生じていない部位Bが入口側となるので、性能は著しく回復する。

20 この場合、ハニカム触媒 1 を装置本体 1 1 内で逆転配置してもよいが、部位 A 側に接続されている被処理ガス導入パイプ 1 2 と、部位 B 側に接続されていた排ガスパイプ 1 3 とを交換して接続することで被処理ガスの流れ自体を逆転してもよく、効果は同一になることは言うまでもない。

第二には、ハニカム触媒を流れ方向に亘って複数個に切断し、劣化部位が少な
くとも最上流側に位置しないように当該ハニカム触媒を再配置するようにする方
法である。

これは、具体的には、第5図に示すように、部位Aを入口側、部位Bを出口側として使用しており、部位A側の所定範囲が劣化部位Xであるとするハニカム触媒1を半分に切断して触媒1a、1bとし、劣化部位Xが入口側に位置しないよ

うに再配置すればよい。すなわち、第5図(a)に示すように、劣化部位Xを含む触媒1aのみを逆転配置して部位Cを入口側に配置するようにしてもよいし、第5図(b)又は(c)に示すように、出口側にあった触媒1bを入口側に配置してもよく、この他、種々の再配置が考えられる。

- 5 なお、このように切断して再配置した場合、触媒1aと触媒1bとの間は密着させても、間隔を開けてもよいが、下流側に配置された触媒1a又は1bの入口側では被処理ガスの流れが乱れることが考えられるので、この部分で排ガス処理に大きく寄与することが予想され、排ガス処理能力が回復前より向上することが予想される。従って、第5図(b)に示すように、下流側の触媒1aの入口側に
- 10 劣化部位Xを配置してもよいが、例えば、第5図(a)や(c)のように、下流側の入口側には劣化が生じていない部位を配置するのが好ましい。

- また、ハニカム触媒1は3つ以上に切断処理して再配置してもよく、例えば、最低でも劣化部位Xと同等の所定長さに切断すれば同一効果が期待できる。なお、劣化部位Xよりも長く切断する場合には、2倍の長さを有するようにすれば、
- 15 逆転配置することにより再使用できるという利点がある。

第三には、ハニカム触媒の劣化部位を除去した状態で当該ハニカム触媒を再配置する方法がある。

- これは、具体的には、第6図に示すように、部位Aを入口側、部位Bを出口側として使用しており、部位A側の所定範囲が劣化部位Xであると考えられるハニカム触媒1の少なくとも劣化部位Xを切除して触媒1cとし、この触媒1cをそのままの向きで又は逆の向きに再配置して使用する。この場合、回復前よりハニカム触媒の長さが短くなるが、排ガス処理の性能に寄与する範囲は入口側の所定範囲がほとんどであるので、性能には全く問題がない。したがって、再度劣化が生じた場合には、さらに劣化部位を切断除去することができる。
- 20

- 25 第四には、ハニカム触媒のガス流路の側壁の劣化部位の範囲を研磨し、当該ハニカム触媒を再配置する方法が考えられる。

これは、具体的には、第7図に示すように、部位Aを入口側、部位Bを出口側として使用しており、部位A側の所定範囲が劣化部位Xであるとするハニカム触媒1の劣化部位Xのみに研磨剤をショットブラスト等することにより回復させ、

これを再配置する。再配置する際の向きは第7図（a）又は（b）に示す何れでもよいが、逆転配置した第7図（b）の方が、十分な性能回復が可能であることはいうまでもない。この方法では、従来公知の研磨処理が利用できるが、本発明方法では、従来のようにハニカム触媒1のガス流路の長手方向全体を研磨する必要はなく、劣化部位Xのみを研磨すればよいので、研磨処理が比較的容易に実現できる。

また、本発明方法は、ハニカム触媒を洗浄する処理を組み合わせてもよい。すなわち、上述した第一の方法では、ハニカム触媒1を洗浄した後、逆転配置するようにすればよい。また、第二の方法では、切断したのち、劣化部位Xを含む触媒1aを洗浄して使用するようにしてもよい。さらに、第四の方法では、研磨処理前後の何れかに洗浄処理を行うようにしてもよく、好ましくは研磨後に洗浄処理を行うようにすればよい。

なお、ここでの洗浄処理は特に限定されないが、脱硝触媒、特に石炭焚ボイラの排煙脱硝装置に使用された脱硝触媒の場合には、実質的に塩素及び洗浄成分を含有しないで常温の再生水の中に、例えば、再生水の中への浸漬を発泡が終了するまで浸漬した後、取り出して水を切るだけの洗浄処理が好ましい。すなわち、このような触媒の場合には、常温の純水中に浸漬するだけでその触媒活性を十分に回復でき、また、処理した再生水は繰り返し使用でき、且つ処理する際にも重金属が含まれることがないので、比較的容易に水処理できるという利点がある。

さらに、本発明方法は、ハニカム触媒を、流れ方向に亘って多段に配置された排ガス処理装置においては、各段に配置されたハニカム触媒に対して、上述した回復処理が適用できる。また、回復処理を適用する場合、全ての段に配置されたハニカム触媒に回復処理を適用してもよいが、各段毎に劣化状況が把握されている場合には、劣化が生じている段のハニカム触媒のみに回復処理を適用すればよい。

（実施例）

以下、本発明方法を適用する排ガス処理装置として、火力発電所に設けられた排煙脱硝装置を例として示すが、本実施形態の排ガス処理装置はこれに限定されるものではない。

第8図に示すように、排ガス処理装置10Aは、装置本体11Aの上流側に接続されて火力発電所のボイラ装置に連通する被処理ガス導入パイプ12Aと、下流側に接続される排ガスパイプ13Aとを具備し、装置本体11A内には、排ガス流路110を有しており、その途中には複数層、本実施形態では4層の脱硝触媒14A～14Dが所定の間隔をおいて配置されている。各脱硝触媒14A～14Dは、被処理ガス導入パイプ12Aから導入された排ガスが排ガス流路110を順次通過するように設けられており、通過した排ガスと接触して当該排ガス中に含まれる窒素酸化物(NO_x)を低減するものである。なお、ボイラ装置に連通する被処理ガス導入パイプ12Aには、ボイラ本体からの排ガス量に応じて NH_3 が注入されるようになっている。

ここで、各脱硝触媒14A～14Dの種類、形状等は特に限定されないが、一般的には、担体として TiO_2 、活性成分として V_2O_5 が用いられたハニカム構造のものである。

本実施形態では、略四角柱形状の構造体に長さ方向に亘って貫通した複数のガス流路14aを有する柱状のハニカムタイプの脱硝触媒14を複数個並べて組み合わせることにより、各脱硝触媒14A～14Dが構成されている。なお、各脱硝触媒14は長さが860mmであり、複数のガス流路14aが7mmピッチで形成されたものであり、第1図に示すハニカム触媒1に相当する。

また、各脱硝触媒14A～14Dの間隔は人が点検可能な高さあるいはサンプル触媒を取り出せる高さ2000mm程度であり、この部分が共通流路19となっている。

ここで、脱硝触媒管理装置20においては、各脱硝触媒14A～14Dの入口側及び出口側にはガス採取手段15A～15Eが設けられており、ガス採取手段15A～15Eはそれぞれ NO_x 濃度測定手段16A～16Eと、 NH_3 濃度測定手段17A～17Eとに接続され、これらの測定結果は、各脱硝触媒14A～14Dの脱硝率及び脱硝負担率を算出する脱硝率測定手段18へ集められるようになっている。

ガス採取手段15A～15Eは、所望のタイミングで所望の量のサンプリングガスをサンプリング管を介して採取し、採取したサンプリングガスを NO_x 濃度

測定手段 16 A～16 E 及び NH_3 濃度測定手段 17 A～17 E へ供給するものである。

ガス採取手段 15 A～15 E によるサンプリングガスの採取時は特に限定されないが、発電所の通常運転時に行い、できればガス量が最大になる定格負荷時に行うのが好ましい。また、ガスサンプリングの間隔は最大 6 ヶ月程度としても脱硝触媒 14 A～14 D の性能の管理には十分であるが、頻度を上げれば管理精度が向上するので、例えば、1～2 ヶ月に 1 回ぐらいの頻度で行うのが好ましい。また、特に、下流側の触媒層では、 NH_3 濃度が低くなり変動幅が増加するので、管理評価を向上するためには、 NH_3 濃度の測定回数を増大して平均濃度から脱硝率を求めるようにするのが好ましい。

また、脱硝率測定手段 18 は、 NO_x 濃度測定手段 16 A～16 E 及び NH_3 濃度測定手段 17 A～17 E からの測定結果を取得し、これらの測定結果から各脱硝触媒 14 A～14 D の脱硝率及び脱硝負担率を算出するものである。

ここで、各脱硝触媒 14 A～14 D の入口モル比＝入口 NH_3 / 入口 NO_x を考慮して、 NH_3 濃度に基づいた脱硝率 η を下記式 (4) に基づいて算出する。

$$\eta = \frac{(\text{入口}\text{NH}_3 - \text{出口}\text{NH}_3)}{(\text{入口}\text{NH}_3 - \text{出口}\text{NH}_3 + \text{出口}\text{NO}_x)} \times 100 \times \frac{\text{評価モル比}}{\text{入口モル比}} \quad (4)$$

なお、評価モル比とは、脱硝触媒を評価するために設定するモル比であり、任意のモル比を設定することができるが、例えば、発電所の運用モル比程度、例えば、0.8 に設定すればよい。

このような排ガス処理装置 10 A では、4 層の脱硝触媒 14 A～14 D のうち、劣化したものを正確に把握することができるので、脱硝触媒 14 A～14 D のうちの劣化した脱硝触媒に対して、上述した回復処理を実施することができる。

以下、性能試験装置による試験を実施していくが、装置に設置できる触媒は全長 600 mm 以下のものに限られるため、600 mm に切り出した脱硝触媒を使用する。

(比較試験例)

実際の石炭火力発電所の排煙脱硝装置 (図 8 に示す排ガス処理装置に相当する

構成) で使用して劣化した全長 860 mm の脱硝触媒から、ガスの流れ方向に対し入口側から 600 mm 切り出した脱硝触媒 (比較試験片) をそのまま (元の状態と同じ) の方向で性能試験装置に設置し、モル比 (入口モル比 = 入口 NH_3 / 入口 NO_x) を 0.54、0.72、0.87、0.98 とし、流入速度を 6 m / s とした各脱硝率 η を上述した式 (4) に示すように NH_3 濃度に基づいて測定した。ここにいう比較試験片は、図 4 に示す回復前のハニカム触媒 1 に相当し、何れの性能回復処理も施されていないものである。

(試験例 1)

実際の石炭火力発電所の排煙脱硝装置 (第 8 図に示す排ガス処理装置に相当する構成) で使用して劣化した全長 860 mm の脱硝触媒から、ガスの流れ方向に対し出口側から 600 mm 切り出した脱硝触媒 (試験片 1) を逆転させて性能試験装置に設置し、モル比 (入口モル比 = 入口 NH_3 / 入口 NO_x) を 0.57、0.73、0.87、0.98 とした各脱硝率 η を上述した式 (4) に示すように NH_3 濃度に基づいて測定した。ここで設置された試験片 1 は、第 4 図に示す回復後のハニカム触媒 1 に相当する。

(試験例 2)

実際の石炭火力発電所の排煙脱硝装置 (第 8 図に示す排ガス処理装置に相当する構成) で使用して劣化した全長 860 mm の脱硝触媒から、ガスの流れ方向に対し出口側から 600 mm 切り出した脱硝触媒 (試験片 2) をそのままの方向で性能試験装置に設置し、モル比 (入口モル比 = 入口 NH_3 / 入口 NO_x) を 0.54、0.73、0.87、0.97 とした各脱硝率 η を上述した式 (4) に示すように NH_3 濃度に基づいて測定した。ここで設置された試験片 2 は、第 6 図に示す回復後のハニカム触媒 1 c の状態に相当する。すなわち、劣化部位を除去しそのままの向きで再配置されたハニカム触媒 1 c に相当する。

(試験例 3)

試験例 1 と同様にガスの流れ方向に対し出口側から 600 mm 切り出して、洗浄処理を施した脱硝触媒 (試験片 3) を逆転させて性能試験装置に設置し、モル比 (入口モル比 = 入口 NH_3 / 入口 NO_x) を 0.54、0.72、0.89、0.99 とした各脱硝率 η を上述した式 (4) に示すように NH_3 濃度に基づい

て測定した。すなわち、洗浄処理及びモル比の設定値以外は、試験例 1 と同様であり、試験片 3 は、洗浄処理を実施している点が試験片 1 と異なる。

ここで、これまでの試験例 1 ～試験例 3、及び比較試験例の測定結果の比較を表 1 に示す。なお、比較試験例の他に、比較対照品として新品のものを、モル比
5 (入口モル比=入口 NH_3 /入口 NO_x) を 0.56、0.76、0.94、1.12 とし、100mm～500mmの間を100mm刻みで測定し最小二乗法で外挿して求めた外挿値に基づく各脱硝率 η も併せて表 1 に示す。

この結果、何らかの性能回復処理を施した試験例 1 ～試験例 3 の脱硝触媒については、比較試験例のように性能回復処理を一切施していない脱硝触媒に比べ、
10 脱硝率が回復することが認められた。さらに、試験例 3 の脱硝触媒については、新品に近い状態まで脱硝率が回復することが認められた。

【表 1】

| 対象触媒 | モル比 | 脱硝率 |
|-------|------|--------|
| 新品 | 0.56 | 48.3 % |
| | 0.76 | 61.4 % |
| | 0.94 | 68.8 % |
| | 1.12 | 70.7 % |
| 比較試験例 | 0.54 | 30.9 % |
| | 0.72 | 38.9 % |
| | 0.87 | 42.5 % |
| | 0.98 | 43.5 % |
| 試験例 1 | 0.57 | 38.9 % |
| | 0.73 | 49.3 % |
| | 0.87 | 53.9 % |
| | 0.98 | 54.8 % |
| 試験例 2 | 0.54 | 40.8 % |
| | 0.73 | 52.3 % |
| | 0.87 | 57.7 % |
| | 0.97 | 58.6 % |
| 試験例 3 | 0.54 | 46.1 % |
| | 0.72 | 58.7 % |
| | 0.89 | 65.7 % |
| | 0.99 | 66.9 % |

(試験例 4)

新品、比較試験例及び試験例 1 ～試験例 3 の各脱硝触媒について、測定条件と
 5 してハニカム内部の流入速度を 6 m/s at 360°C 、触媒長さ（試験片長さ

）を600mm、SV値を99001/h、AV値を23.3m³N/m²、モ
ル比を0.82、ガス温度を360℃にした各脱硝率を測定し、下記式（5）に
基づいて算出した各性能回復率を比較した。この結果を表2及び図9に示す。

5 なお、比較対照品である新品の性能回復率は、試験例3と同様に外挿値に基づ
くものであり、また試験片長さが600mmのものとは別に500mmものにつ
いても併せて算出した。

性能回復率（%）＝
$$\frac{\text{回復後の触媒の脱硝率}-\text{使用済み（劣化）触媒の脱硝率}}{\text{新品触媒の脱硝率}-\text{使用済み（劣化）触媒の脱硝率}} \quad (5)$$

この結果、試験例3でガスの流れ方向に対し出口側から600mm切り出し、
洗浄処理を施した後に、逆転して設置した触媒については、著しい性能回復率を
10 示すことが認められた。

【表2】

| モル比＝0.82 | 脱硝率 | 性能回復率 |
|----------------------|--------|-------|
| 新品（試験片長さ＝500） | 63.9 % | |
| 新品（試験片長さ＝600） | 68.3 % | |
| 比較試験例 （試験片長さ＝600） | 41.4 % | |
| 試験例1 （試験片長さ＝600） | 52.3 % | 40 % |
| 試験例2 （試験片長さ＝600） | 55.9 % | 54 % |
| 試験例3 （試験片長さ＝600） | 62.8 % | 80 % |

（試験例5）

比較試験片について、モル比を0.6、0.8、1.0、1.2として単位長
さあたりのNO_xの反応量を100mmごとに測定した。この結果を表3及び第
15 10図に示す。なお、600mm以降のデータは、メーカーの公表データを併せた

もの数式化したものである。

この結果、触媒長さが300mmから400mmの範囲でちょうど接線が重なり合う状態が認められた。したがって、この近辺の範囲までガス拡散とNH₃の吸着の双方が行われているものと推測できる。そして、触媒長さが400mm以降では、NO_xの反応量が激減している状態が認められるため、ガス拡散のみの反応だけが行われているものと推測できる。

【表3】

| モル 比 | 100 | 200 | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 | 900 | 1000 |
|---------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 0.6 | 0.53 | 0.38 | 0.27 | 0.20 | 0.14 | 0.10 | 0.07 | 0.05 | 0.04 | 0.03 |
| 0.8 | 0.64 | 0.47 | 0.34 | 0.25 | 0.18 | 0.14 | 0.10 | 0.07 | 0.05 | 0.04 |
| 1.0 | 0.70 | 0.52 | 0.39 | 0.29 | 0.22 | 0.16 | 0.12 | 0.09 | 0.07 | 0.05 |
| 1.2 | 0.72 | 0.54 | 0.40 | 0.30 | 0.23 | 0.17 | 0.13 | 0.09 | 0.07 | 0.05 |

産業上の利用可能性

- 10 本発明は、反応する流体がハニカム内部を通過し反応する形状を有する全ての触媒、さらにはその反応流体中に触媒反応を劣化させる要因となる物質が混入する形状を有する全ての触媒に適用可能である。

請 求 の 範 囲

1. 被処理ガスを送通するガス流路を有すると共に当該ガス流路の側壁で処理を行うハニカム触媒を排ガス流路に設置した排ガス処理装置の性能回復方法であ
5 って、

前記ハニカム触媒の被処理ガスの流れ方向の上流側から所定範囲を劣化部位とし、当該劣化部位を前記排ガス流路の入口側から移動するよう、当該ハニカム触媒を再配置することを特徴とする排ガス処理装置の性能回復方法。

10 2. 請求の範囲 1 において、前記ハニカム触媒は、前記劣化部位が下流側に位置するように送通方向を逆にして再配置されることを特徴とする排ガス処理装置の性能回復方法。

15 3. 請求の範囲 1 又は 2 において、前記ハニカム触媒を流れ方向に亘って複数個に切断し、前記劣化部位が少なくとも最上流側に位置しないように当該ハニカム触媒を再配置することを特徴とする排ガス処理装置の性能回復方法。

4. 請求の範囲 1 ～ 3 の何れかにおいて、前記ハニカム触媒を、前記劣化部位を除去した状態で再配置することを特徴とする排ガス処理装置の性能回復方法。

20

5. 請求の範囲 1 ～ 3 の何れかにおいて、前記ハニカム触媒の前記ガス流路の側壁の前記劣化部位の範囲を研磨し、当該ハニカム触媒を再配置することを特徴とする排ガス処理装置の性能回復方法。

25 6. 請求の範囲 1 ～ 5 の何れかにおいて、前記所定範囲が、前記ガス流路内に送通される排ガスの流れが整流されるまでの範囲であることを特徴とする排ガス処理装置の性能回復方法。

7. 請求の範囲 1 ～ 6 の何れかにおいて、前記所定範囲 L (mm) が、流入

速度を U_{in} (m/s) とし、任意のハニカム径を L_y (mm) とし、ハニカム径の定数 L_{ys} を 6 mm とした場合に下記式 (A) で特定される範囲であることを特徴とする排ガス処理装置の性能回復方法。

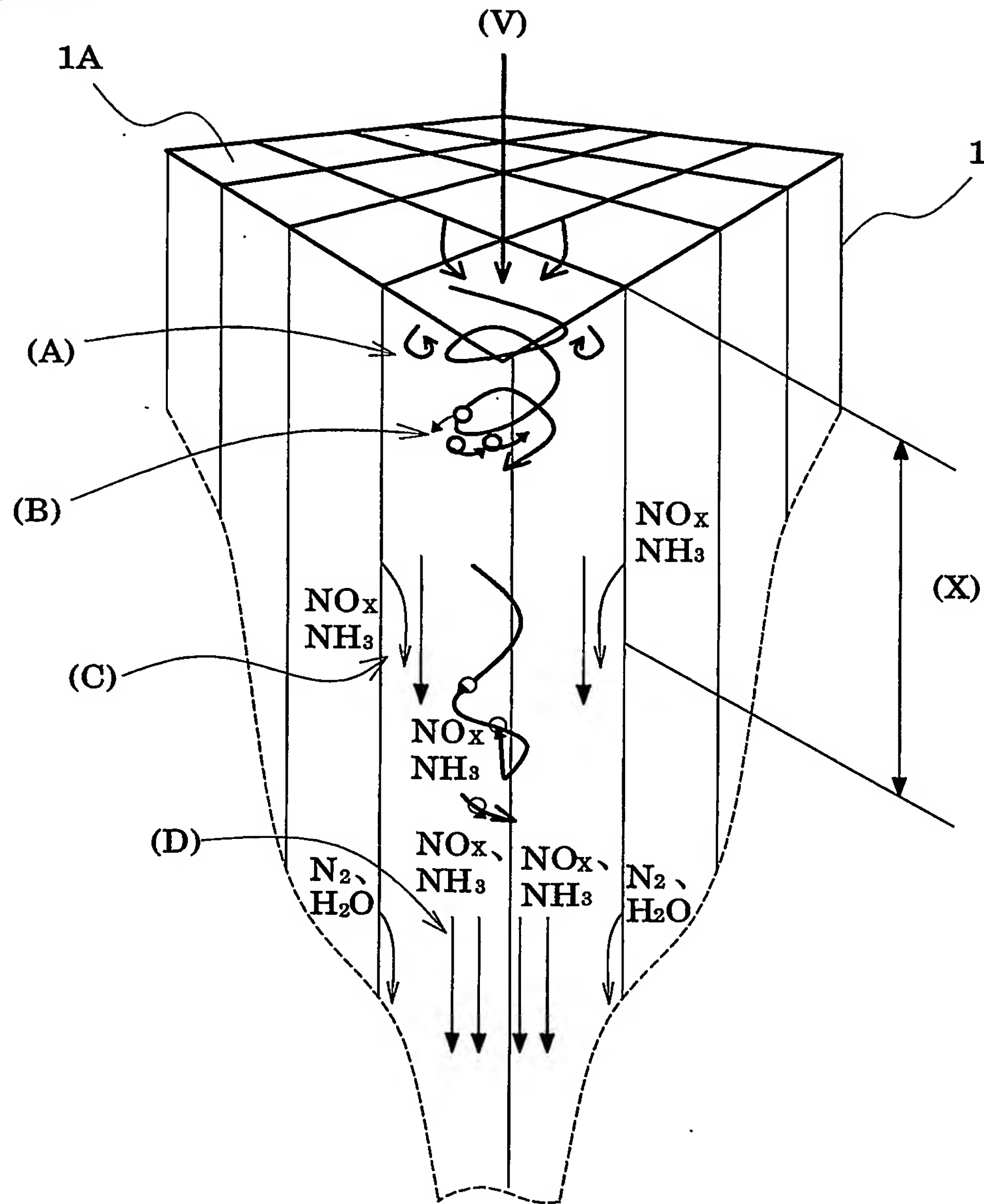
$$5 \quad L_b = a (L_y / L_{ys} \cdot 22 e^{0.035 (L_y \cdot U_{in})}) \quad (A)$$

(a は、ハニカム径が 6 mm のハニカム触媒で流入速度が 6 m/s の場合には、3 ~ 5 の範囲から選択される定数である。)

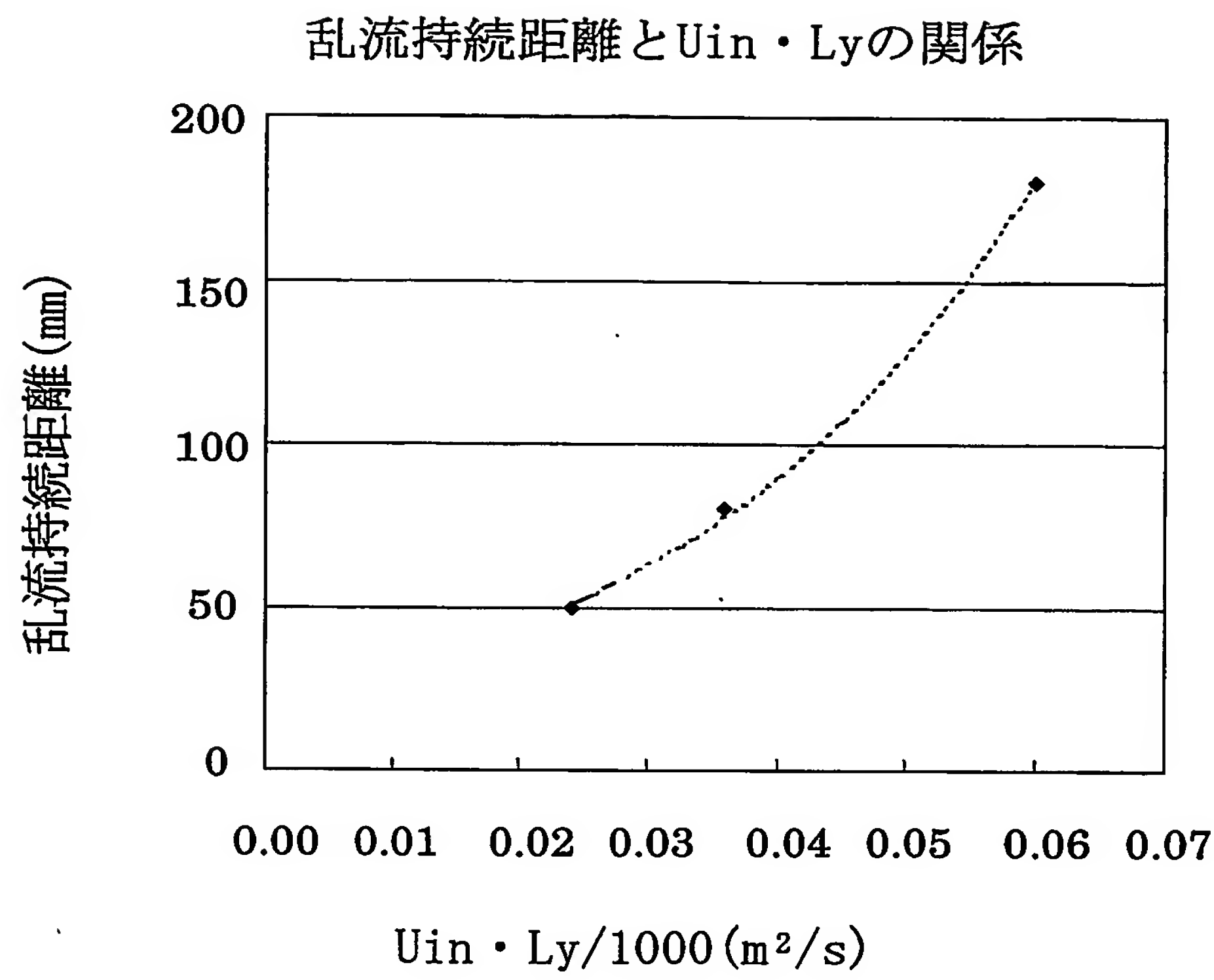
8. 請求の範囲 1 ~ 7 の何れかにおいて、前記ハニカム触媒が、排煙脱硝用の触媒であることを特徴とする排ガス処理装置の性能回復方法。

9. 請求の範囲 8 において、前記ハニカム触媒を、実質的に塩素及び洗浄成分を含有しないで常温の再生水の中に浸漬した後、取り出して水を切る再生方法を併用することを特徴とする排ガス処理装置の性能回復方法。

第1図

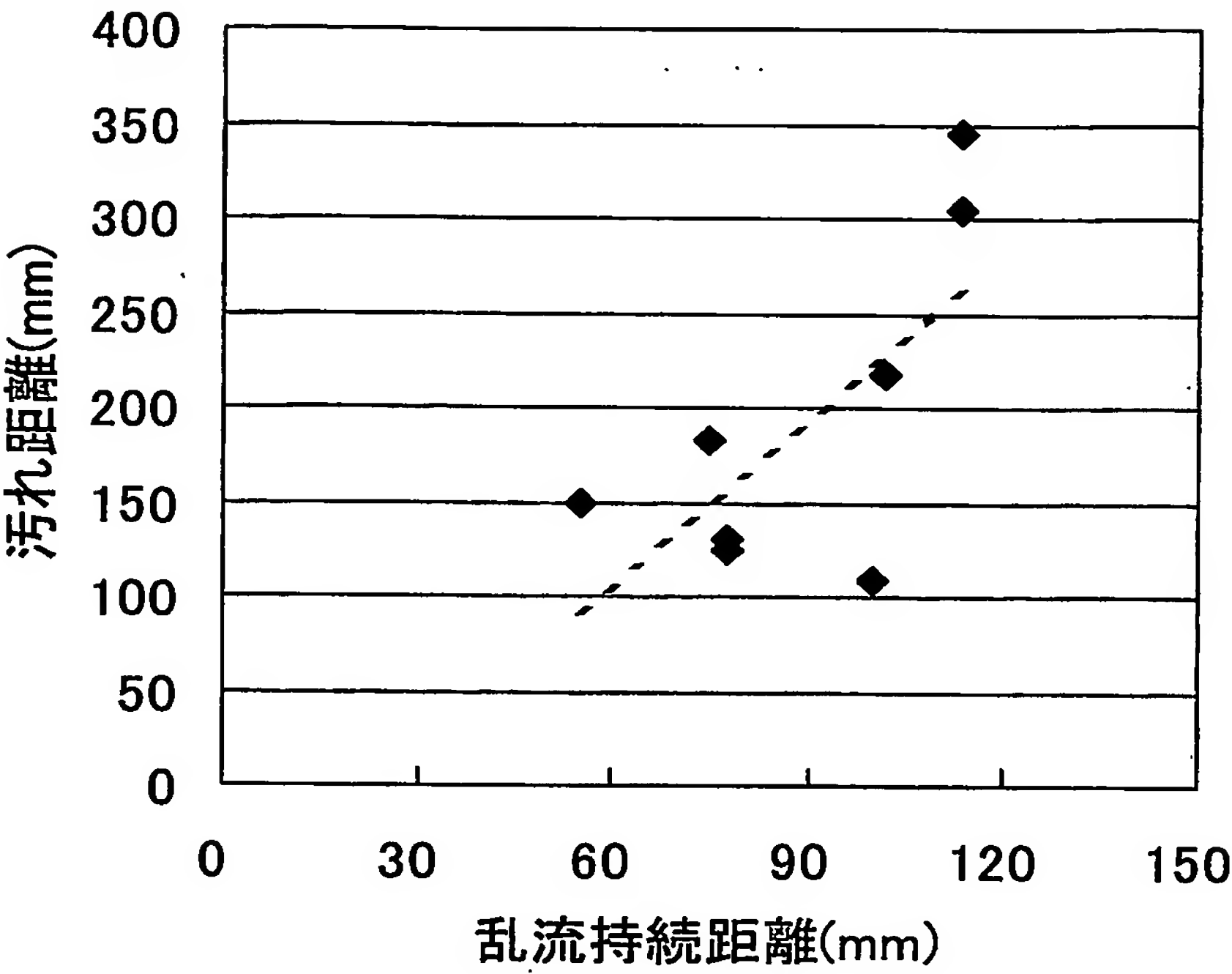


第2図

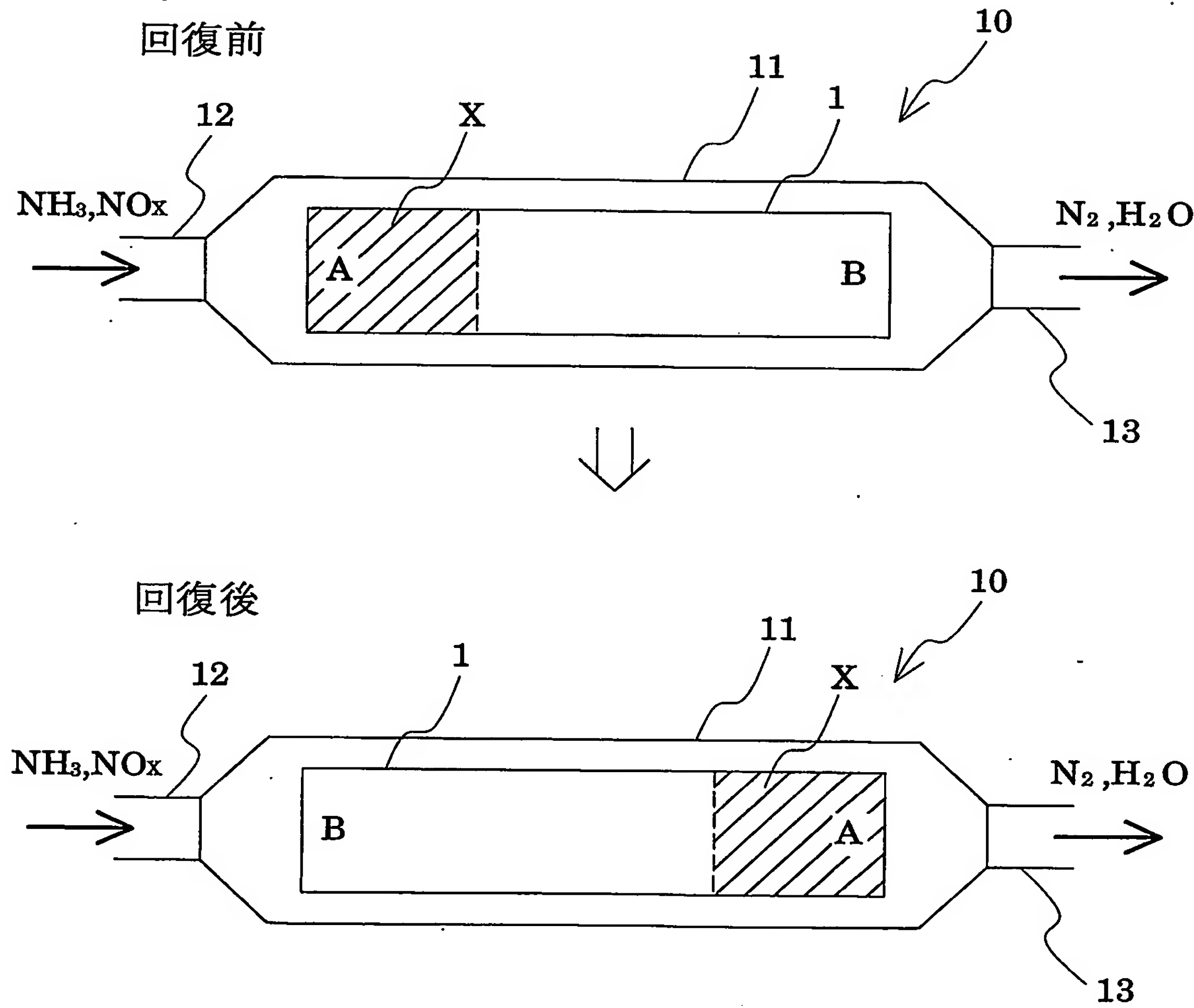


第3図

乱流持続距離と触媒汚れ距離の関係

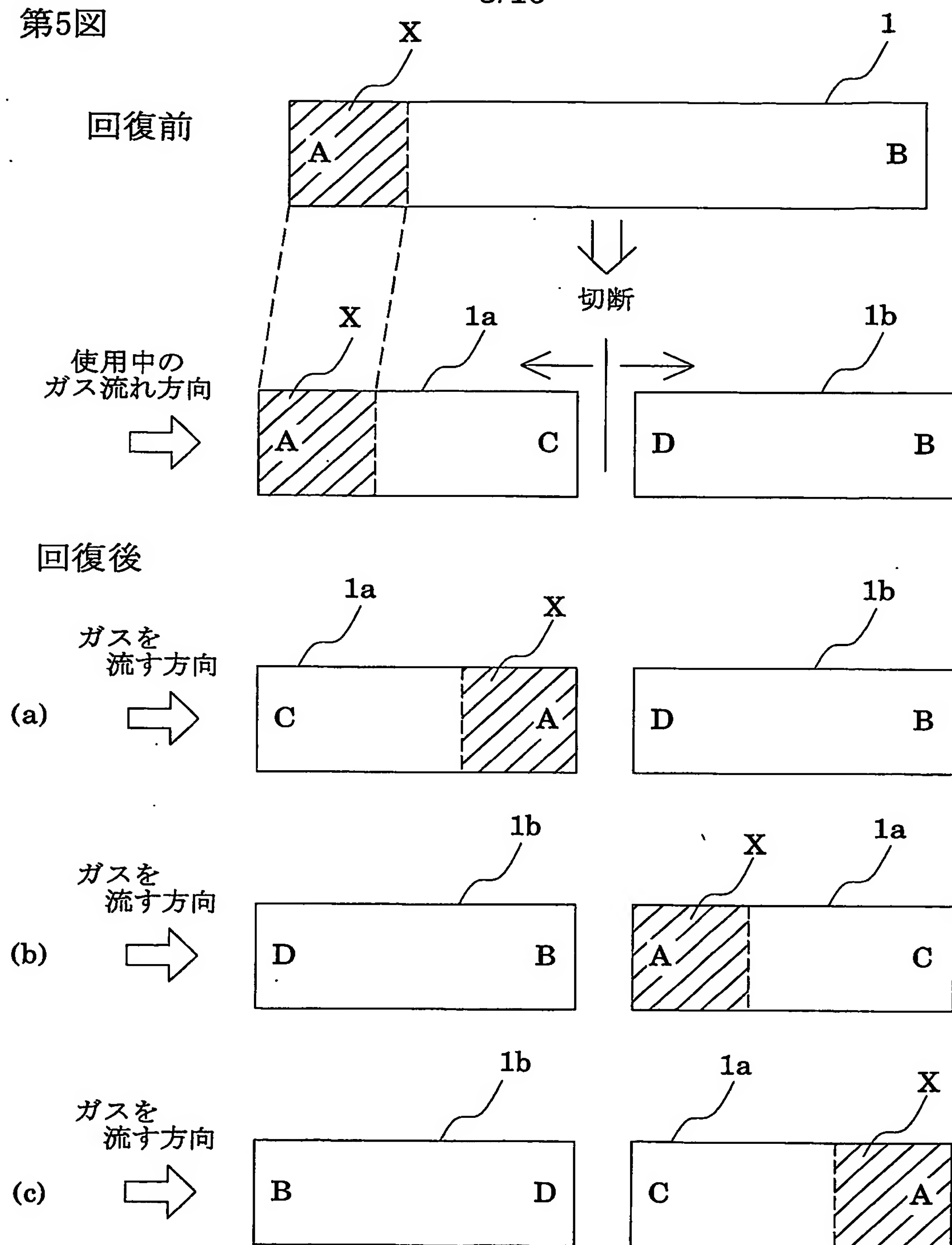


第4図



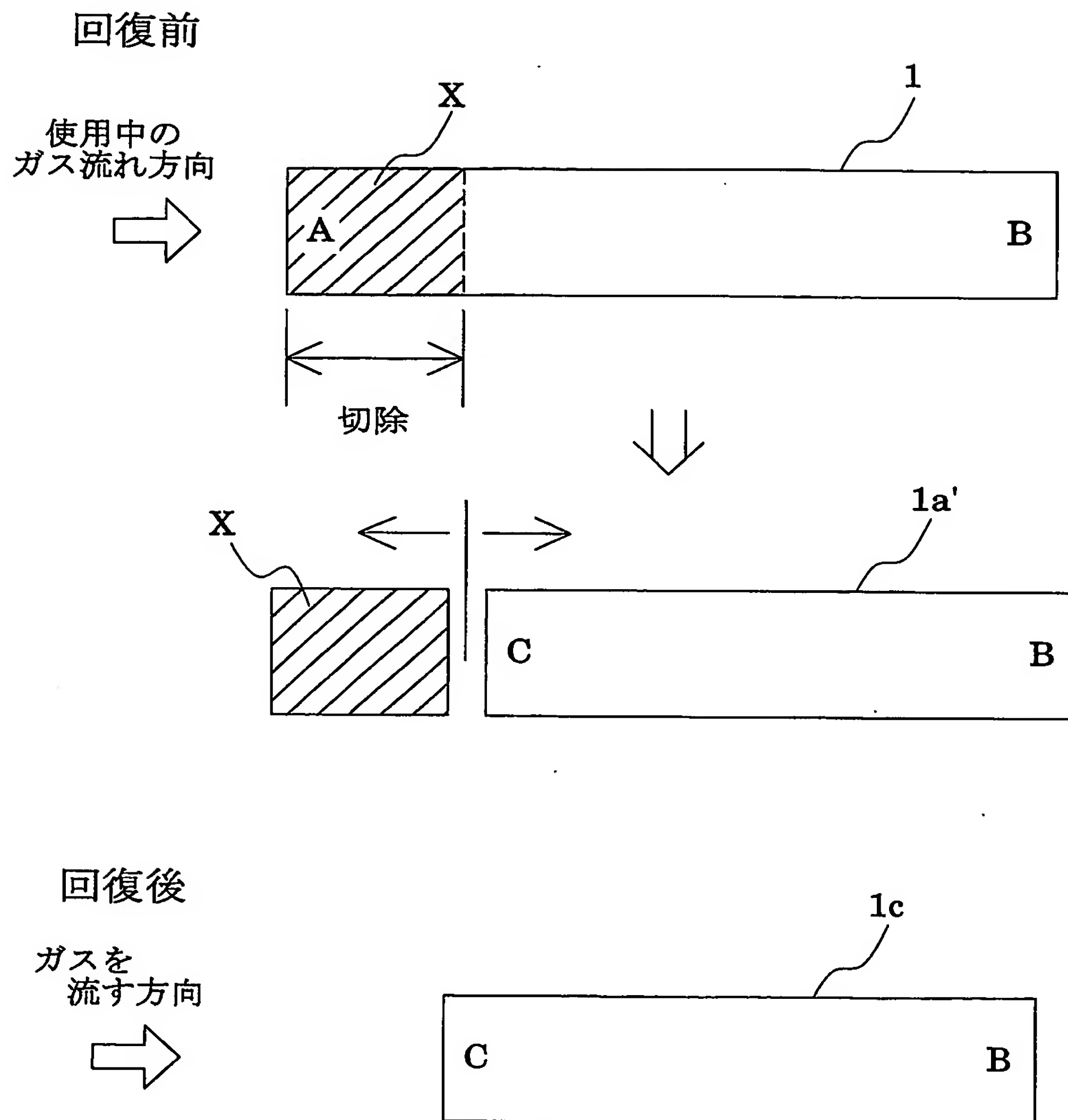
第5図

5/10



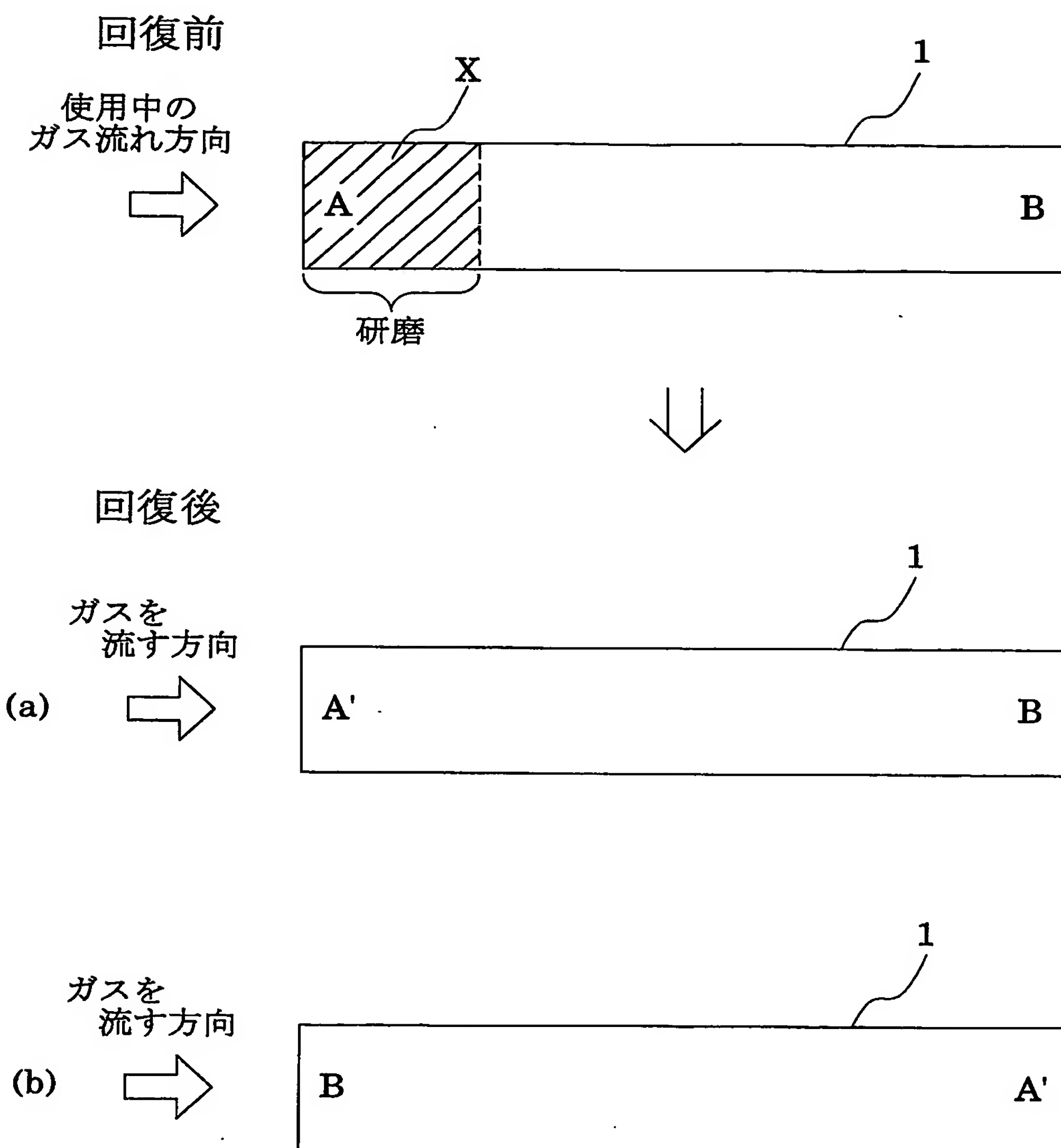
6/10

第6図



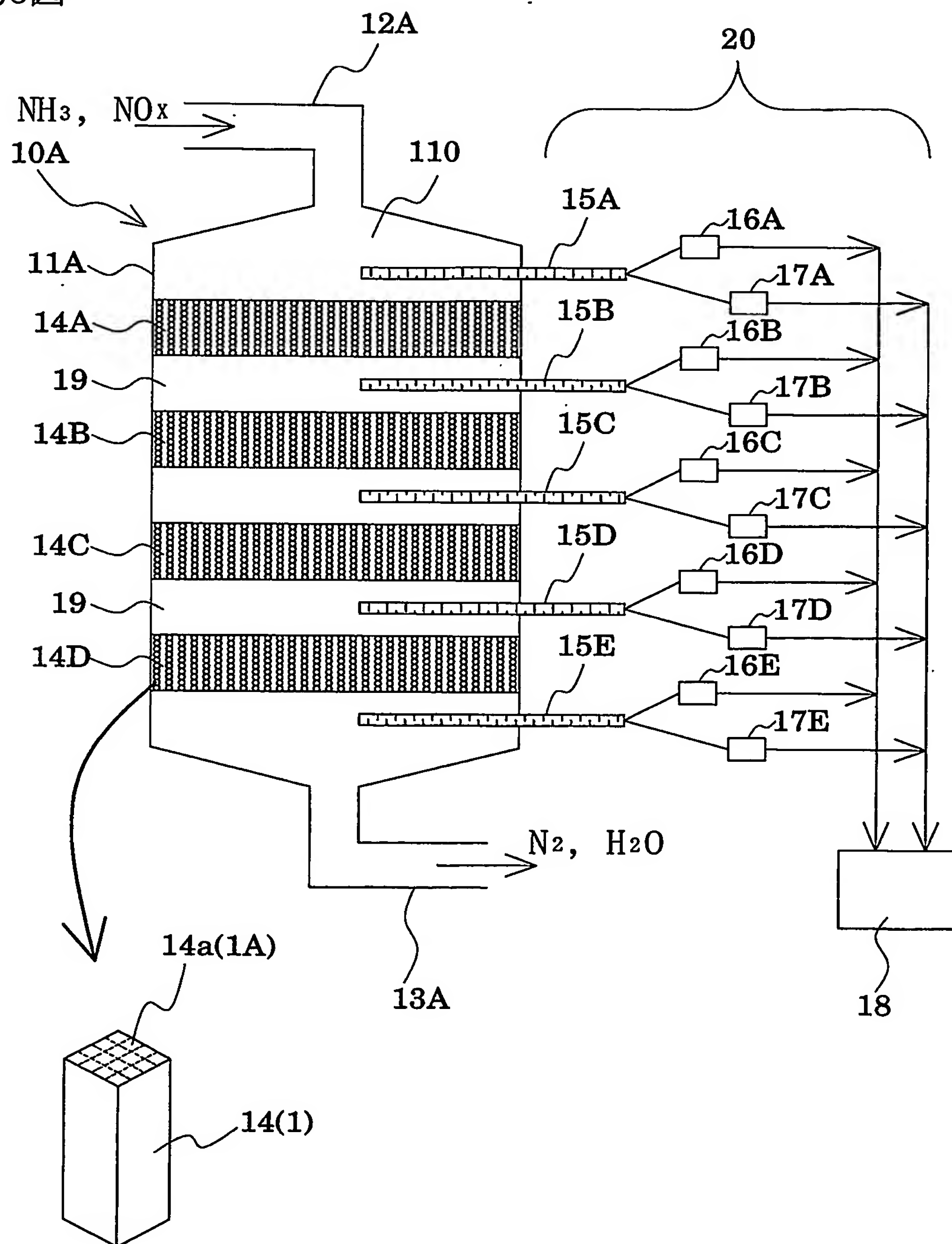
7/10

第7図



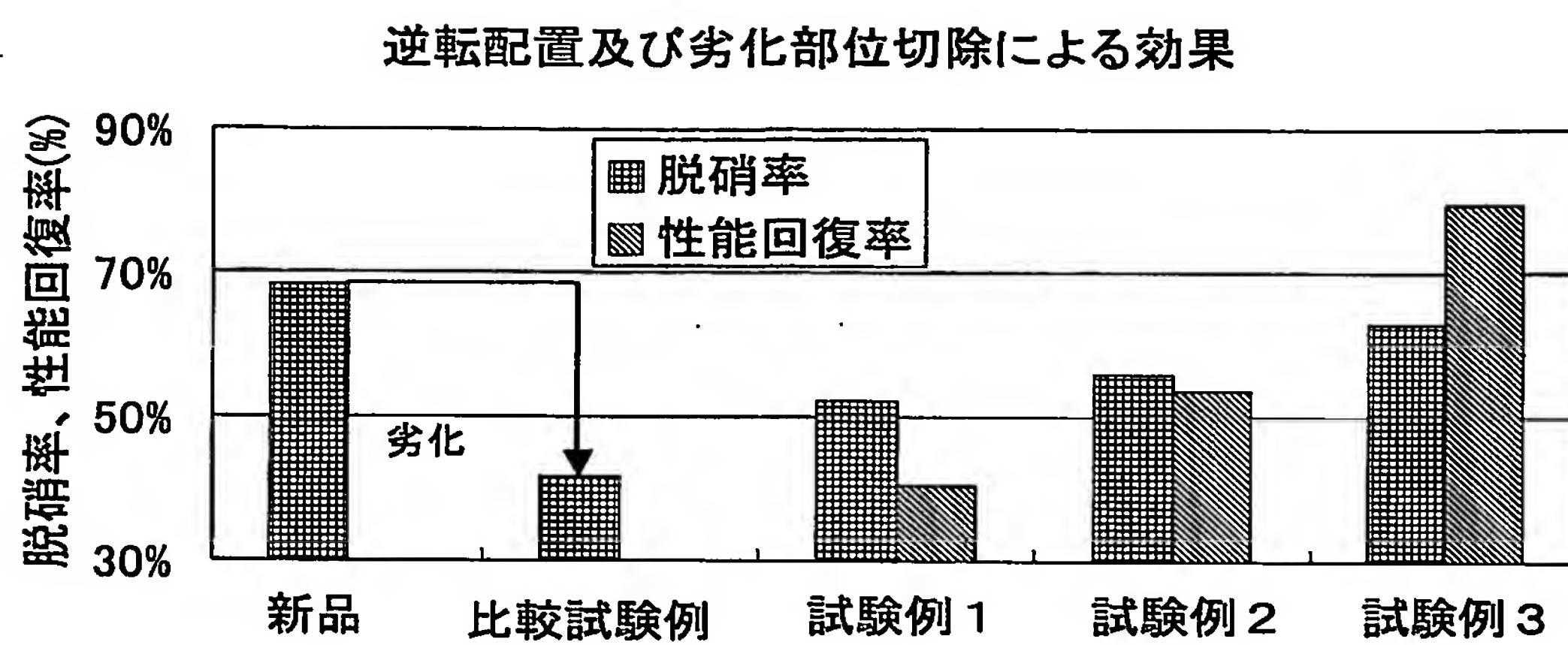
8/10

第8図

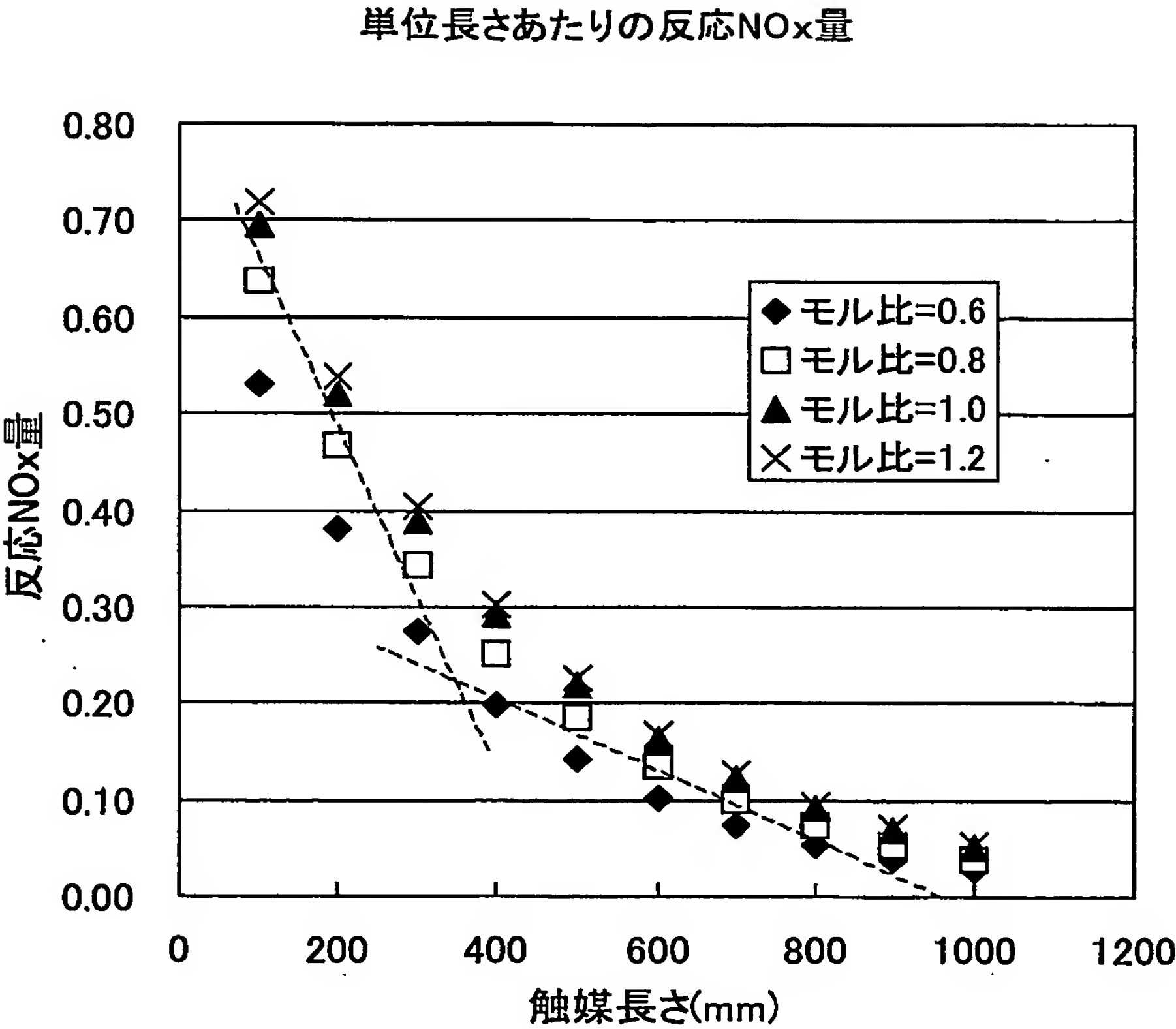


9/10

第9図



第10図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15867

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01D53/96

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01D53/86, B01J21/00-38/74

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1926-1996 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2004 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2004 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2004 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|--------------|--|-------------------------|
| E, X E, A | JP 2004-041989 A (Babcock-Hitachi Kabushiki Kaisha), 12 February, 2004 (12.02.04), Claim 1; Par. Nos. [0012] to [0013]; examples (Family: none) | 1, 2, 6, 7 3-5, 8, 9 |
| X A | JP 11-179153 A (Babcock-Hitachi Kabushiki Kaisha), 06 July, 1999 (06.07.99), Claims; Par. No. [0011]; Fig. 2 (Family: none) | 1-3, 6, 7 4, 5, 8, 9 |
| X A | JP 61-015740 A (Kawasaki Steel Corp.), 23 January, 1986 (23.01.86), Claims; examples (Family: none) | 1, 2, 6, 7 3-5, 8, 9 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 March, 2004 (10.03.04)

Date of mailing of the international search report
23 March, 2004 (23.03.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15867

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | JP 04-197451 A (The Japan Carlit Co., Ltd.), 17 July, 1992 (17.07.92), Full descriptions (Family: none) | 5 |
| A | JP 59-049849 A (NGK Insulators, Ltd.), 22 March, 1984 (22.03.84), Full descriptions (Family: none) | 8,9 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. 7 B01D53/96

B. 調査を行った分野
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. 7 B01D53/86, B01J21/00-38/74

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報 | 1926-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2004年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2004年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2004年 |

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|-------------------------|
| EX EA | JP 2004-041989 A(バブコック日立株式会社)2004. 02. 12, 請求の範囲1、【0012】 - 【0013】、実施例 (ファミリーなし) | 1, 2, 6, 7 3-5, 8, 9 |
| X A | JP 11-179153 A(バブコック日立株式会社)1999. 07. 06, 請求の範囲、【0011】、図2 (ファミリーなし) | 1-3, 6, 7 4, 5, 8, 9 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
10. 03. 2004

国際調査報告の発送日
23. 3. 2004

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

| | | |
|----------------------------|-----|---------|
| 特許庁審査官 (権限のある職員) 繁田 えい子 | 4 G | 9 3 4 2 |
| 電話番号 03-3581-1101 | 内線 | 3416 |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|---|-------------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| X A | JP 61-015740 A(川崎製鉄株式会社)1986. 01. 23, 請求の範囲、実施例 (ファミリーなし) | 1, 2, 6, 7 3-5, 8, 9 |
| A | JP 04-197451 A(日本カーリット株式会社)1992. 07. 17, 明細書全体 (ファミリーなし) | 5 |
| A | JP 59-049849 A(日本碍子株式会社)1984. 03. 22, 明細書全体 (ファミリーなし) | 8, 9 |